

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95570

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C H		C 0 8 L 23/02	L C H
	L C K			L C K
C 0 8 K 3/22	K E C		C 0 8 K 3/22	K E C
C 0 8 L 33/06	L H U		C 0 8 L 33/06	L H U
	L J D			L J D
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-253225

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 金森 康夫

静岡県御殿場市川島田252 矢崎部品株式会社内

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及び絶縁電線

(57) 【要約】

【課題】 自動車分野にも対応できる、耐磨耗性、柔軟性に富み軽量化可能な難燃性のノンハロゲン系絶縁電線を提供する。

【解決手段】 (A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度250kgf/cm<sup>2</sup>以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) 上記(A)以外のポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる特定の配合比を持つ樹脂組成物であって、特定量の金属水酸化物を添加し混合してなる組成物において、かつ、デュロメータD硬度が48以上58以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度 $250\text{ kgf/cm}^2$ 以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) 上記(A)以外のポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる樹脂組成物において、A成分を40重量部以上80重量部以下、B成分を5重量部以上30重量部以下、及び残重量部のC成分を加えて100重量部となし、

これに60重量部以上120重量部以下の金属水酸化物を添加し混合してなる組成物であって、かつ、デュロメータD硬度が48以上58以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(C)のポリオレフィン系樹脂がポリエチレン及びエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 前記金属水酸化物が水酸化マグネシウムであることを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度 $250\text{ kgf/cm}^2$ 以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) 上記(A)以外のポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる樹脂組成物において、A成分を40重量部以上80重量部以下、B成分を5重量部以上30重量部以下、及び残重量部のC成分を加えて100重量部となし、これに60重量部以上120重量部以下の金属水酸化物を添加し混合してなる組成物であって、かつ、デュロメータD硬度が48以上58以下である難燃性樹脂組成物を導体の周囲に被覆してなることを特徴とする絶縁電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車内或いは家庭などで配線に用いられる難燃性の絶縁電線及びその絶縁層を構成するための樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車の電装品の高性能化、高機能化に伴って、電線の使用量が増え、その結果ワイヤーハーネスのスペース増大或いは重量増加が問題となり、その解決策として絶縁層の薄肉化、導体の細径化が実施されている。従来これら絶縁電線として、電気銅等の導体の周囲をポリ塩化ビニル系樹脂で被覆したものが広く用いられてきた。これらポリ塩化ビニル系樹脂を用いた電線は難燃性であり、また耐磨耗性、柔軟性に富む優れたものである。

【0003】しかし、これらポリ塩化ビニル系樹脂は焼却時に有害なハロゲン系ガスが発生し、地球環境を汚染するので、その代替物質、いわゆるノンハロゲン難燃材

料が模索されてきた。すなわち、特開平4-368714号公報、特開平4-368715号公報、特開平6-76644号公報及び特開平6-76645号公報等で知られている、ポリオレフィンに金属水酸化物等を難燃化剤として添加したものである。

【0004】しかし、これらは金属水酸化物の添加量を高くしなければ充分な難燃性を得ることができず、添加量を高くすると耐磨耗性が低くなって絶縁層の薄肉化、延いては電線の軽量化が困難となり、同時に、柔軟性も失われると云った欠点があった。このような材料によって被覆された絶縁電線は、電線を多本数束ねてワイヤーハーネスを形成し狭いスペース内で各所に細かく配線するのに耐える柔軟性と、各種機器や電線同士との摩擦に耐える耐磨耗性と、そして、省エネルギーの見地から軽量化性が要求される自動車分野への応用には特に困難があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の欠点を解決し、一般家庭等での配線に用いる電線には勿論、条件の厳しい自動車分野にも対応できる、耐磨耗性、柔軟性に富み軽量化可能な難燃性のノンハロゲン系絶縁電線を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性樹脂組成物は、請求項1に記載の通り、(A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度 $250\text{ kgf/cm}^2$ 以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) 上記(A)以外のポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる樹脂組成物において、A成分を40重量部以上80重量部以下、B成分を5重量部以上30重量部以下、及び残重量部のC成分を加えて100重量部となし、これに60重量部以上120重量部以下の金属水酸化物を添加し混合してなる組成物であって、かつ、デュロメータD硬度が48以上58以下である構成を有する。

【0007】また、本発明に係る絶縁電線は、請求項4に記載の通り、(A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度 $250\text{ kgf/cm}^2$ 以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) 上記(A)以外のポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる樹脂組成物において、A成分を40重量部以上80重量部以下、B成分を5重量部以上30重量部以下、及び残重量部のC成分を加えて100重量部となし、これに60重量部以上120重量部以下の金属水酸化物を添加し混合してなる組成物であって、かつ、デュロメータD硬度が48以上58以下である難燃性樹脂組成物を導体の周囲に被覆してなる構成を有する。ここでA成分は、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートと、エチ

レン及び無水マレイン酸の多元共重合体である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】上記において、1種以上のアクリル酸エステルまたは1種以上のメタクリル酸エステル1～14重量%と、無水マレイン酸0.3～4重量%と残部のエチレン(82～98.7重量%)を反応させて得た共重合体であることが望ましい。製造法としては、グラフト共重合法によってもよいが、グラフト共重合法では一般に無水マレイン酸の存在量を高くすることが困難であるため耐磨耗性を高くすることが困難である。従って耐磨耗性向上効果が得られやすいので直接共重合法によるものが望ましい。このよう直接共重合法による多元共重合体は、住化アトケム等から入手が可能である。

【0009】なお、グラフト重合法とは、エチレンとアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを直接重合し、その後、過酸化物などにより無水マレイン酸をグラフトさせて重合する方法であって、また、直接重合法とは、原料を同時に系に導入して重合させる方法である。また、上記多元重合体のメルトフロレートとしては0.2～20g/10分であると、良好な押出加工性が得られるので望ましい。

【0010】ここで、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートとして、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート等が金属水酸化物との親和性が良く好適に用いることができる。

【0011】なお、これらアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、多元共重合物中の重量の1%以上14%以下となることが望ましい。1重量%未満であると金属水酸化物との親和性が悪くなって、難燃性、柔軟性などが低下する。また14重量%超では耐磨耗性が低下する。

【0012】また無水マレイン酸は、多元共重合物中の重量の0.3%以上4%以下であることが望ましい。0.3重量%未満では十分な耐磨耗性が得られにくく、4重量%超の無水マレイン酸からなる多元共重合物は通常合成が困難であるが、このようなものは押出加工性が低下する。

【0013】B成分のスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、ビニル基を有する芳香族炭化水素2個以上からなる重合体ブロック1と、共役ジエンを有する重合体ブロック2を有するブロックコポリマーである。ここで重合体ブロック1を形成するビニル基を有する芳香族炭化水素としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン等があるが、入手の容易な点を考慮するとスチレンであることが好ましい。

【0014】一方、重合体ブロック2としては、一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1、

3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどがあるが、そのなかで1,3-ブタジエン及びイソブレンが入手しやすいので好ましい。なお、ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、水素添加し、その二重結合を飽和させたものが、高い引張強度が得られ、また耐熱性が向上するので好ましい。

【0015】また、このB成分の引張強度は250kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが十分な耐磨耗性を得るために必要であり、この引張強度が300kgf/cm<sup>2</sup>以上であると特に優れた耐磨耗性が得られるので特に望ましい。このような高い引張強度が得られる点で本発明で用いるスチレン系熱可塑性エラストマーとしてはトリブロックコポリマーであることが望ましい。

【0016】C成分のポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が用いることが可能である。ポリエチレンとしては、エチレンだけからなる低密度または高密度ポリエチレンのほかに、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合で得られる直鎖状低密度ポリエチレンも使用することができる。

【0017】また、ポリプロピレンからなるホモポリマーのほか、エチレン等との共重合からなるランダムコポリマーやブロックコポリマーも用いることができる。また、エチレン系共重合体も好適に用いることができる。なお、この場合エチレン系共重合体とはA成分として用いる多元共重合体以外のものを意味する。ここで、上記多元共重合体及び熱可塑性エラストマーとの相溶性に優れ、また耐磨耗性、柔軟性及び難燃性のバランスが良くなるので、C成分はポリエチレン及びエチレン系共重合体であることが望ましい。

【0018】これらA成分、B成分及びC成分によって、本発明の被覆電線の被覆用組成物を構成する樹脂組成物が形成されるが、この樹脂組成物100重量部中、A成分は40重量部以上80重量部以下であることが必要である。40重量部未満であると、難燃性及び耐磨耗性が満足されない。一方、80重量部超であると、電線製造時の押出加工性が低下し、結果として電線表面の柔軟性が失われ、耐磨耗性が低下したり、被覆材の引張り伸びが極度に悪化する。ここで、十分な難燃性及び耐磨耗性を得るためには、50重量部以上60重量部以下であることが望ましい。

【0019】一方、B成分は5重量部以上30重量部以下であることが必要である。5重量部未満であると、十分な柔軟性が得られにくくなる。一方、30重量部超のとき、耐磨耗性が著しく劣化する。ここで、最良の耐磨耗性を得るためには25重量部以下であることが望ましい。

【0020】また、難燃性付与成分として添加される金属水酸化物としては、金属の水酸化物、特に1989年改訂IUPAC命名法に基づく周期律表第2族、及び第

13族の金属の水酸化物、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどを用いることができる。なお、これらの内、水酸化マグネシウムであることが、少量の添加で難燃性が得られ、また耐摩耗性への影響が少ないので好ましい。またこれら金属酸化物の粒径は、取り扱い上及び最終製品の絶縁電線の難燃性へ影響から、0.1~5 $\mu$ mであることが好ましい。ここで、樹脂との親和性、耐水性等を考慮すると、これら粒子が脂肪酸、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、エポキシ化合物等により表面処理されたものを用いることが好ましい。

【0021】これら金属水酸化物を、前述のA成分、B成分及びC成分からなる樹脂組成物100重量部に対し、60重量部以上120重量部以下添加することが必要である。60重量部未満であると難燃性が不足し、120重量部を越えると耐摩耗性、柔軟性が不足する。最良の結果を得るためには、70重量部以上110重量部以下であることが望ましい。

【0022】以上のような形状及び量の金属水酸化物を、前述のA成分、B成分及びC成分からなる樹脂組成物に混合する。このとき、混合の手段としては、ローミル、パンバリーミキサー、ニーダー、二軸押出機等の公知の装置を用いることができる。混練終了後の樹脂組成物のデュロメータD硬度は48以上58以下であることが必要である。48未満であると耐摩耗性に劣り、また、58超となると柔軟性が著しく低下する。なお、このとき上記各成分以外に、各種性能の向上のため、公知の酸化防止剤、銅害防止剤、難燃助剤、加工助剤、着色剤等を加えてもよい。

【0023】以上のようにして得られた被覆用樹脂組成物を電気銅等からなる導体の表面に被覆し、押出し成形し、絶縁電線とする。なお、その被覆の厚さが0.4mm以下であると十分な耐摩耗性を保ちながら、特に優れた柔軟性を得ることができる。また、以上のようにして得られた絶縁電線を耐熱性、耐摩耗性及び耐油性等の各種性能の向上のために公知の方法、例えば電子線等で架橋してもよい。

【0024】

【実施例】まず、本発明の実施例及び比較例におけるサンプルの作製方法及び各種測定方法について説明する。なお、下記における引張強度はJIS-K6301に準拠し、また記号MIで示したメルトフローレートはJIS-K7210に準拠して測定した。

【0025】まず、各種原料を準備した。すなわち、A成分としては、2種類のアルキルアクリレートとエチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体を準備した。

A成分(1)：エチルアクリレート3重量%、無水マレイン酸2重量%及びエチレン95重量%からなる直接共合法による共重合体（住化アトケムより入手の仏エルフ・アトケム社製ボンダインFX-8000）

A成分(2)：ブチルアクリレート6重量%、無水マレイン酸3重量%及びエチレン91重量%からなる直接共合法による共重合体（住化アトケムより入手の仏エルフ・アトケム社製LOTADER2200）

B成分として、水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロックコポリマー（引張強度：340kgf/cm<sup>2</sup>）（クラレ製セプトン4033）を準備した。

【0026】C成分としては、3種のポリオレフィン系樹脂を準備した。

C成分(1)：直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.925g/cm<sup>3</sup>、MI：2.3g/10分）（三井石油化学製ウルトゼックス2520F）

C成分(2)：高密度ポリエチレン（密度：0.949g/cm<sup>3</sup>、MI：0.3g/10分）（昭和電工製ショウレックス5003BH）

C成分(3)：エチレン-エチルアクリレート共重合体（エチルアクリレート15重量%、MI：0.75g/10分）（日本石油化学製レクスロンEEA1150）

【0027】また、比較例に用いるため、B成分と同じ原料物質からなり、引張強度が低いB'成分：水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロックコポリマー（引張強度：240kgf/cm<sup>2</sup>）を準備した（クラレ製セプトン2055）。一方、水酸化マグネシウムとして、オレイン酸2重量%で表面処理を行った粒径0.6以上1 $\mu$ m以下で、窒素の沸点における吸着量によって測定したBET比表面積が5m<sup>2</sup>/gのもの（協和化学製キスマ5B）を準備した。

【0028】これらのものを酸化防止剤、銅害防止剤及び滑剤とともに、それぞれ表1に示す比で2本ロールを用いて均一に混合し、被覆用組成物とした。これら被覆用組成物を圧縮成形によってシート状に加工し、これら組成物の硬度をデュロメータD硬度計によってJIS-K7215に準拠して測定した（結果を表1に示す）。

【0029】一方、これら被覆用組成物を造粒機を用いてペレット状にして、次いで押出機を用いて、軟銅撚線（素線断面積0.19mm<sup>2</sup>、素線数19本）に電線外径が1.6mmになるように被覆し、比較例及び実施例のサンプルとした。ついで、耐摩耗性、難燃性、柔軟性の評価を行った。

【0030】すなわち、耐摩耗性については、JASO-D611-94の5.11(2)項に準拠し、但し、7Nの加重で、直径が0.45mmのピアノ線を使用し、絶縁体の磨耗によりピアノ線が導体に接触するまでの往復回数を測定し、300回以上の摩擦に耐えるものを合格とした。

【0031】難燃性については、同じくJASO-D611-94の5.9項に準拠して測定し、30秒以内に消失するものを合格とした。一方、柔軟性については次のように評価した。即ち、電線を180°になるまで屈曲した後再度伸張し、屈曲部における白化の有無を調

べ、白化が見られないものを合格とした。以上の評価方 \*【0032】  
法での結果を表1に示す。 \*【表1】

		実施例					比較例								
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組	A成分(1)	60	60	60			40	50	45	50	45		30		
	A成分(2)				50	50						45			
	B成分	10	10	20	10	15			5	15	15	35	5		
	B'成分							20							
	C成分(1)	20			40		30				10		65		
	C成分(2)	10	20	20		35		30	50	35		20			100
	C成分(3)		10				30				30			100	
	水酸化マグネシウム	80	90	100	100	110	90	80	110	50	130	100	60	90	80
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	銅害防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成	滑剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬度	49	51	53	54	57	47	49	60	46	57	51	47	46	67
	評価	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
	磨耗性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格	不合格
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格	不合格
	柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格

A成分(1) : エチルアクリレート3重量%、無水マレイン酸2重量%及びエチレン95重量%からなる共重合体  
A成分(2) : ブチルアクリレート6重量%、無水マレイン酸3重量%及びエチレン91重量%からなる共重合体  
B成分 : 水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体 (引張強度: 340 kgf/cm<sup>2</sup>)  
B'成分 : 水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体 (引張強度: 240 kgf/cm<sup>2</sup>)  
C成分(1) : 直鎖状低密度ポリエチレン (密度: 0.925 g/cm<sup>3</sup>, MI: 2.3 g/10分)  
C成分(2) : 高密度ポリエチレン (密度: 0.949 g/cm<sup>3</sup>, MI: 0.3 g/10分)  
C成分(3) : エチレン-エチルアクリレート共重合体 (エチルアクリレート15重量%, MI: 0.75 g/10分)  
酸化防止剤 : テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン  
銅害防止剤 : 3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール  
滑剤 : エチレンビス・オレイルアミド34

【0033】表1によって明らかなように、本発明の実施例1～5の絶縁電線は、耐磨耗性、難燃性及び柔軟性の3つ性能についてすべて満足できる優れた電線である。一方、比較例1～9の絶縁電線では少なくともこれら3つの性能の内、少なくとも1つは不合格となっており、劣っていることが明瞭に示されている。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明の絶縁電線において、被覆用組成物を構成する樹脂組成物は (A) アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート、エチレン及び無水マレイン酸の多元共重合体、(B) 引張強度250 kgf/cm<sup>2</sup>以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(C) ポリオレフィン系樹脂、の3種の成分からなる組成物であって、かつ、これらが各成分が特定の比で配合されたことによって、従来の絶縁電線における被覆材と比較して、※

※難燃性を損なうことなく金属酸化物の含有必要量を減らすことができ、その結果として耐磨耗性及び柔軟性を向上させることができる。

【0035】また、水酸化マグネシウム混合後の被覆用組成物のデュロメータD硬度の範囲を特定することによって、製品である被覆電線の耐磨耗性及び柔軟性のバランスを保つことができる。

【0036】従って、本発明に係る難燃性樹脂組成物を被覆されてなる絶縁電線は、耐磨耗性、難燃性及び柔軟性の3つの性能についてすべて満足できる優れた電線である。このような特徴を有するため、絶縁層の薄層化が可能となって軽量化できるので、家庭等での配線に用いることは勿論、条件の厳しい自動車の配線としても好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 35/00

H01B 3/30

7/34

識別記号

LHR

庁内整理番号

F I

C08L 35/00

H01B 3/30

7/34

LHR

P

B

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-095570

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

---

(51)Int.Cl. C08L 23/02  
C08L 23/02  
C08K 3/22  
C08L 33/06  
C08L 33/06  
C08L 35/00  
H01B 3/30  
H01B 7/34

---

(21)Application number : 07-253225

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 29.09.1995

(72)Inventor : KANAMORI YASUO

---

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND INSULATED ELECTRIC WIRE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant resin compsn. which can reduce the thickness of the insulating layer of an insulated electric wire by adding a metal hydroxide to a resin compsn. comprising three resins including an alkyl (meth) acrylate-ethylene-maleic anhydride terpolymer.

SOLUTION: This resin compsn. having a durometer D hardness of 48-58 is prepd. by adding 60-120 pts.wt. metal hydroxide to 100 pts.wt. resin compsn. comprising 40-80 pts.wt. alkyl (meth)acrylate-ethylene-maleic anhydride terpolymer, 5-30 pts.wt. thermoplastic styrene elastomer having a tensile strength of 250kgf/cm<sup>2</sup> or higher, and the rest being a polyolefin resin other than the terpolymer. To obtain the resin compsn. with a high abrasion resistance, the terpolymer is pref. one obtd. by directly copolymerizing 1-14wt.% (meth)acrylic ester, 0.3-4wt.% maleic anhydride, and the rest being ethylene. The elastomer is pref. a hydrogenated styrene-butadiene block copolymer. An esp. suitable metal hydroxide is magnesium hydroxide.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.11.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2963034

[Date of registration] 06.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-19620

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.12.1998

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Alkyl acrylate or alkyl methacrylate, and ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride, (B) Tensile strength 250 kgf/cm<sup>2</sup> In the resin constituent which consists of the above styrene thermoplastic elastomer and three sorts of components of polyolefine system resin \*\*s other than (C) above (A) B component more than 5 weight sections below 80 weight sections more than 40 weight sections for A component Below 30 weight sections And the flame-retardant-resin constituent with which it is the constituent which adds C component of the residual weight section, and adds the metal hydroxide below the 120 weight sections more than 60 weight sections to the 100 weight sections, nothing, and this, and it comes to mix, and a durometer D degree of hardness is characterized by or more 48 being 58 or less.

[Claim 2] The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 characterized by the polyolefine system resin of the above (C) being polyethylene and an ethylene system copolymer.

[Claim 3] The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 characterized by said metal hydroxide being a magnesium hydroxide.

[Claim 4] (A) Alkyl acrylate or alkyl methacrylate, and ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride, (B) Tensile strength 250 kgf/cm<sup>2</sup> In the resin constituent which consists of the above styrene thermoplastic elastomer and three sorts of components of polyolefine system resin \*\*s other than (C) above (A) B component more than 5 weight sections below 80 weight sections more than 40 weight sections for A component Below 30 weight sections And it is the constituent which adds C component of the residual weight section, and adds the metal hydroxide below the 120 weight sections more than 60 weight sections to the 100 weight sections, nothing, and this, and it comes to mix. And insulated wire characterized by a durometer D degree of hardness coming to cover around a conductor or more 48 flame-retardant-resin constituent it is [ constituent ] 58 or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent for constituting a fire-resistant insulated wire used for wiring, and its insulating layer from an automobile in the car one or a home.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with high-performance-izing of the electronic autoparts of an automobile, and advanced features, the amount of the electric wire used increases, as a result, the tooth-space increase or the increment in weight in wire harness poses a problem, and the thinning of an insulating layer and narrow diameter-ization of a conductor are carried out as the solution. What covered the perimeter of conductors, such as electrolytic copper, with polyvinyl chloride system resin has been conventionally used widely as these insulated wire. The electric wire using these polyvinyl chloride system resin is fire retardancy, and rich and excellent in abrasion resistance and flexibility.

[0003] However, since halogen system gas harmful at the time of incineration generates these polyvinyl chloride system resin and earth environment is polluted, it has groped for the quality of an alternative, and the so-called non halogen fire retarding material. That is, a metal hydroxide etc. is added as a flameproofing agent to the polyolefine known for JP,4-368714,A, a JP,4-368715,A official report, JP,6-76644,A, JP,6-76645,A, etc.

[0004] However, if the addition of a metal hydroxide was not made high, when sufficient fire retardancy could not be acquired but the addition was made high, abrasion resistance became low, the thinning of an insulating layer, as a result lightweight-ization of an electric wire became difficult, and these had the fault referred to as that flexibility is also lost by coincidence. There was difficulty especially in application to the automobile field as which lightweight nature is required from the standpoint of the flexibility which bears the insulated wire covered with such an ingredient bundling an electric wire the number of multi-, forming wire harness, and wiring every place finely in a narrow tooth space, the abrasion resistance which is equal to friction with various devices or electric wires, and energy saving.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the abrasion resistance and flexibility which this invention solves the above fault and it can respond to the electric wire used for wiring in ordinary homes etc., of course also at the severe automobile field of conditions -- rich -- lightweight -- it aims at offering a fire-resistant non halogen system insulated wire [-izing / insulated wire ].

[0006]

[Means for Solving the Problem] The flame-retardant-resin constituent of this invention a passage according to claim 1 (A) alkyl acrylate or alkyl methacrylate, Ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride, and (B) tensile strength 250 kgf/cm<sup>2</sup> In the resin constituent which consists of the above styrene thermoplastic elastomer and three sorts of components of polyolefine system resin \*\*s other than (C) above (A) B component more than 5 weight sections below 80 weight sections more than 40 weight sections for A component Below 30 weight sections And C component of the residual weight section is added, it is the constituent which adds the metal hydroxide below the 120 weight sections more than 60 weight sections to the 100 weight sections, nothing, and this, and it comes to mix, and a durometer D degree of hardness has or more 48 configuration it is [ configuration ] 58 or less.

[0007] The insulated wire concerning this invention a passage according to claim 4 Moreover, (A) alkyl acrylate or alkyl methacrylate, Ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride, and (B) tensile strength 250 kgf/cm<sup>2</sup> In the resin constituent which consists of the above styrene thermoplastic elastomer and three sorts of components of polyolefine system resin \*\*s other than (C) above (A) B component more



than 5 weight sections below 80 weight sections more than 40 weight sections for A component Below 30 weight sections And C component of the residual weight section is added, it is the constituent which adds the metal hydroxide below the 120 weight sections more than 60 weight sections to the 100 weight sections, nothing, and this, and it comes to mix, and a durometer D degree of hardness has the configuration which comes to cover around a conductor or more 48 flame-retardant-resin constituent it is [ constituent ] 58 or less. A components are alkyl acrylate or alkyl methacrylate, and ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride here.

[0008]

[Embodiment of the Invention] In the above, it is desirable that it is the copolymer which the ethylene (82 - 98.7 % of the weight) of one or more sorts of acrylic ester or 1 - 14 % of the weight of one or more sorts of methacrylic ester, and the 0.3 - 4 % of the weight of maleic anhydrides and the remainder was made to react, and was obtained. although it is good also by the graft copolymerization method as a manufacturing method -- a graft copolymerization method -- if -- since it is difficult to make abundance of a maleic anhydride high generally, it is difficult to make abrasion resistance high. Therefore, since the improvement effectiveness in abrasion resistance is easy to be acquired, what is depended on a direct copolymerization method is desirable. The plural copolymers by the such direct copolymerization method can come to hand from \*\* - ized Atochem etc.

[0009] In addition, a graft polymerization method carries out direct polymerization of ethylene, alkyl acrylate, or the alkyl methacrylate, it is the approach of making carry out the graft of the maleic anhydride with a peroxide etc. after that, and carrying out a polymerization, and a direct polymerization method is an approach of making a system introducing and carrying out the polymerization of the raw material to coincidence. Moreover, since good extrusion nature is obtained as they are 0.2-20g / 10 minutes as a melt flow rate of the above-mentioned plural polymers, it is desirable.

[0010] Here, compatibility with a metal hydroxide can use [ methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, etc. ] suitably well as alkyl acrylate or alkyl methacrylate.

[0011] In addition, as for these acrylic ester or methacrylic ester, it is desirable to become 14% or less of the weight in a plural copolymerization object 1% or more. Compatibility with a metal hydroxide worsens that it is less than 1 % of the weight, and fire retardancy, flexibility, etc. fall. Moreover, by \*\*, abrasion resistance falls 14% of the weight.

[0012] Moreover, as for a maleic anhydride, it is desirable that it is 4% or less 0.3% or more of the weight in a plural copolymerization object. Abrasion resistance sufficient at less than 0.3 % of the weight is hard to be obtained, and although the plural copolymerization object which consists of a maleic anhydride of \*\* 4% of the weight is usually difficult to compound, as for such a thing, extrusion nature falls.

[0013] It is the block copolymer which has the polymer block 1 which consists of two or more aromatic hydrocarbon which has a vinyl group as a styrene thermoplastic elastomer of B component, and the polymer block 2 which has conjugated diene. As aromatic hydrocarbon which has the vinyl group which forms the polymer block 1 here, they are styrene, o-methyl styrene, and p-tert. - Although there is butyl styrene, 1, and 3-dimethyl styrene etc., when the easy point of acquisition is taken into consideration, it is desirable that it is styrene.

[0014] On the other hand, as polymer block 2, it is the diolefin which has the conjugated double bond of a pair, for example, is 1,3-butadiene, isoprene, 2, and 3-dimethyl. - It is 1 and 3. - Although there is butadiene, 1,3-pentadiene, 1, and 3-hexadiene etc., since 1,3-butadiene and an isoprene are easy to come to hand in it, it is desirable. In addition, since it hydrogenates, and tensile strength with what [ high ] saturated the double bond is obtained and thermal resistance of a styrene thermoplastic elastomer improves, it is desirable here.

[0015] Moreover, the tensile strength of this B component is 250 kgf/cm<sup>2</sup>. In order that that it is above may obtain sufficient abrasion resistance, it is required, and this tensile strength is 300 kgf/cm<sup>2</sup>. Especially since the abrasion resistance which was especially excellent in it being above is obtained, it is desirable. It is desirable that it is triblock copolymer as a styrene thermoplastic elastomer used by this invention in that such high tensile strength is obtained.

[0016] As polyolefine system resin of C component, polyethylene, polypropylene, etc. are able to use. The straight chain-like low density polyethylene obtained as polyethylene by copolymerization with an alpha olefin other than the low consistency which consists only of ethylene, or high density polyethylene can also be used.

[0017] Moreover, the random copolymer and block copolymer which consist of copolymerization with ethylene besides the homopolymer which consists of polypropylene etc. can also be used. Moreover, it can

perform also using an ethylene system copolymer suitably. In addition, an ethylene system copolymer means things other than the plural copolymers used as an A component in this case. Since it excels in compatibility with the above-mentioned plural copolymers and a thermoplastic ERASUTO rammer and abrasion resistance, flexibility, and fire-resistant balance become good here, as for C component, it is desirable that they are polyethylene and an ethylene system copolymer.

[0018] Although the resin constituent which constitutes the constituent for covering of the cable of this invention is formed of these A component, B component, and C component, A component needs to be below 80 weight sections more than 40 weight sections among this resin constituent 100 weight section. Fire retardancy and abrasion resistance are not satisfied as they are under 40 weight sections. On the other hand, 80 weight \*\*\*\*\* and the extrusion nature at the time of electric-wire manufacture fall, the flexibility on the front face of an electric wire is lost as a result, abrasion resistance falls or the tension elongation of a cladding material gets worse to the degree of pole. In order to obtain sufficient fire retardancy and abrasion resistance here, it is desirable that they are below 60 weight sections more than 50 weight sections.

[0019] On the other hand, B component needs to be below 30 weight sections more than 5 weight sections. Sufficient flexibility becomes is it hard to be acquired to be under 5 weight sections. On the other hand, abrasion resistance deteriorates remarkably at the time of 30 weight \*\*\*\*\*. In order to obtain the best abrasion resistance here, it is desirable that they are below 25 weight sections.

[0020] Moreover, as a metal hydroxide added as a fire-resistant grant component, the hydroxide of the metal of a metaled hydroxide, the 2nd group of the periodic table especially based on a 1989 revised IUPAC nomenclature, and the 13th group, for example, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a calcium hydroxide, etc. can be used. In addition, fire retardancy is acquired by addition with little it being a magnesium hydroxide among these, and since there is little effect on abrasion resistance, it is desirable. Moreover, as for the particle size of these metallic oxides, it is desirable that it is 0.1-5 micrometers from effect in the fire retardancy of handling top the insulated wire of a final product. Here, when compatibility with resin, a water resisting property, etc. are taken into consideration, it is desirable to use that to which surface treatment of these particles was carried out with the fatty acid, the silane system coupling agent, the titanate system coupling agent, the epoxy compound, etc.

[0021] It is required to add these metal hydroxide below the 120 weight sections more than 60 weight sections to the resin constituent 100 weight section which consists of A component, above-mentioned B component, and above-mentioned C component. Fire retardancy runs short that they are under 60 weight sections, and if the 120 weight sections are exceeded, abrasion resistance and flexibility run short. In order to obtain the best result, it is desirable that they are below the 110 weight sections more than 70 weight sections.

[0022] The above metal hydroxides of a configuration and an amount are mixed to the resin constituent which consists of A component, above-mentioned B component, and above-mentioned C component. At this time, well-known equipments, such as a roll mill, a Banbury mixer, a kneader, and a twin screw extruder, can be used as a mixed means. The durometer D degree of hardness of the resin constituent after kneading termination needs to or more 48 be 58 or less. It is inferior to abrasion resistance in it being less than 48, and 58 super-\*\*\*\*\* and flexibility fall remarkably. In addition, a well-known antioxidant, copper inhibitor, a fire-resistant assistant, processing aid, a coloring agent, etc. may be added for improvement in various engine performance in addition to each above-mentioned component at this time.

[0023] Extrusion molding of the resin constituent for covering obtained as mentioned above is covered and carried out to the front face of the conductor which consists of electrolytic copper etc., and it considers as insulated wire. In addition, while the thickness of the covering maintains sufficient abrasion resistance with it being 0.4mm or less, the especially excellent flexibility can be acquired. Moreover, a bridge may be constructed by the approach, for example, an electron ray etc., that it is well-known for improvement in various engine performance, such as thermal resistance, abrasion resistance, and oilproof, by the insulated wire obtained as mentioned above.

[0024]

[Example] First, the production approach of a sample and the various measuring methods in the example and the example of a comparison of this invention are explained. In addition, the melt flow rate which showed the following tensile strength with Notation MI based on JIS and K6301 was measured based on JIS-K7210.

[0025] First, various raw materials were prepared. That is, as an A component, two kinds of alkyl acrylate, ethylene, and the plural copolymers of a maleic anhydride were prepared.

A component (1) : Copolymer by the direct copolymerization method which consists of 3 % of the weight of

ethyl acrylate, 2 % of the weight of maleic anhydrides, and 95 % of the weight of ethylene (bonder in FX [ by French Elf Atochem ]- of acquisition [ Atochem / \*\*-ized ] 8000)

A component (2) : Copolymer by the direct copolymerization method which consists of 6 % of the weight of butyl acrylate, 3 % of the weight of maleic anhydrides, and 91 % of the weight of ethylene (LOTADER2200 by French Elf Atochem of acquisition [ Atochem / \*\*-ized ])

As a B component, hydrogenation styrene-isoprene-styrene triblock copolymer (tensile strength: 340 kgf/cm<sup>2</sup>) (Kuraray SEPUTON 4033) was prepared.

[0026] As a C component, three sorts of polyolefine system resin was prepared.

C component (1) : Straight chain-like low density polyethylene (consistency: 0.925 g/cm<sup>3</sup>, 10 MI:2.3g /, minutes) (ULTZEX 2520 made from the Mitsui petrochemistry F)

C component (2) : High density polyethylene (consistency: 0.949 g/cm<sup>3</sup>, 10 MI:0.3g /, minutes) (Showa Denko show REXX 5003BH)

C component (3) : Ethylene-ethyl acrylate copolymer (15 % of the weight of ethyl acrylate, 10 MI:0.75g /, minutes) (REKUSURON EEAA1150 made from the Nippon Oil chemistry)

[0027] Moreover, in order to use for the example of a comparison, it consists of the same source material as B component, and it is B' with low tensile strength. Component: Hydrogenation styrene-isoprene-styrene triblock copolymer (tensile strength: 240 kgf/cm<sup>2</sup>) was prepared (Kuraray SEPUTON 2055). The BET specific surface area measured by the amount of adsorption in the boiling point of nitrogen as a magnesium hydroxide on the other hand with the or more 0.6 particle size of 1 micrometer or less which performed surface treatment at 2 % of the weight of oleic acid prepared the thing (Kuisma 5made from consonance chemistry B) of 5m<sup>2</sup> / g.

[0028] With an antioxidant, copper inhibitor, and lubricant, it mixed to homogeneity using 2 rolls by the ratio shown in Table 1, respectively, and these things were used as the constituent for covering. The constituent for these covering was processed in the shape of a sheet with compression molding, and the degree of hardness of these constituents was measured with the durometer D hardness meter based on JIS-K7215 (a result is shown in Table 1).

[0029] The constituent for these covering was made into the pellet type using the granulating machine, on the other hand, subsequently, it covered so that an electric-wire outer diameter might be set to 1.6mm to an annealed copper stranded wire (the strand cross section of 0.19mm<sup>2</sup>, the number of strands 19) using an extruder, and it considered as the sample of the example of a comparison, and an example. Subsequently, evaluation of abrasion resistance, fire retardancy, and flexibility was performed.

[0030] That is, about abrasion resistance, based on the 5.11 (2) terms of JASO-D 611-94, it was a 7-N load, and the piano wire whose diameter is 0.45mm was used, the count of a round trip until piano wire contacts a conductor by wear of an insulator was measured, and what is equal to 300 frictions or more was considered as success.

[0031] About fire retardancy, similarly based on the 5.9th term of JASO-D 611-94, it measured, and what reduces inflammation within 30 seconds was considered as success. On the other hand, about flexibility, it evaluated as follows. That is, the electric wire was again elongated, after being crooked until it became 180 degrees, the existence of the milkiness in a flection was investigated, and what milkiness is not regarded as was considered as success. The result in the above evaluation approach is shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

		実施例					比較例								
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組	A成分(1)	60	60	60			40	50	45	50	45		30		
	A成分(2)				50	50						45			
	B成分	10	10	20	10	15			5	15	15	35	5		
	B'成分							20							
	C成分(1)	20			40		30				10		65		
	C成分(2)	10	20	20		35		30	50	35		20			100
成	C成分(3)		10				30				30			100	
	水酸化マグネシア	80	90	100	100	110	90	80	110	50	130	100	60	90	80
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	銅害防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	滑剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬度	49	51	53	54	57	47	49	60	46	57	51	47	46	67
評価	磨耗性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格	不合格
	柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格

A成分(1) : エチルアクリレート3重量%、無水マレイン酸2重量%及びエチレン95重量%からなる共重合体

A成分(2) : ブチルアクリレート6重量%、無水マレイン酸3重量%及びエチレン91重量%からなる共重合体

B成分 : 水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体 (引張強度: 340 kgf/cm<sup>2</sup>)

B'成分 : 水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体 (引張強度: 240 kgf/cm<sup>2</sup>)

C成分(1) : 直鎖状低密度ポリエチレン (密度: 0.925 g/cm<sup>3</sup>, MI: 2.3 g/10分)

C成分(2) : 高密度ポリエチレン (密度: 0.949 g/cm<sup>3</sup>, MI: 0.3 g/10分)

C成分(3) : エチレン-エチルアクリレート共重合体 (エチルアクリレート15重量%, MI: 0.75 g/10分)

酸化防止剤 : テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

銅害防止剤 : 3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

滑剤 : エチレンビス・オレイルアミド34

[0033] The insulated wire of the examples 1-5 of this invention is an outstanding electric wire which can be altogether satisfied about 3 engine performance of abrasion resistance, fire retardancy, and flexibility so that clearly [ Table / 1 ]. On the other hand, with the insulated wire of the examples 1-9 of a comparison, at least one of these three engine performance is a rejection at least, and it is shown clearly that it is inferior.

[0034]

[Effect of the Invention] In the insulated wire of this invention, the resin constituent which constitutes the constituent for covering (A) alkyl acrylate or alkyl methacrylate, Ethylene and the plural copolymers of a maleic anhydride, and (B) tensile strength 250 kgf/cm<sup>2</sup> The above styrene thermoplastic elastomer, (C) are the constituent which consists of three sorts of components of polyolefine system resin \*\*, and these by having blended each component by the specific ratio The content initial complement of a metallic oxide can be reduced as compared with the cladding material in the conventional insulated wire, without spoiling fire retardancy, and abrasion resistance and flexibility can be raised as the result.

[0035] Moreover, the balance of the abrasion resistance of a cable and flexibility which is a product can be maintained by pinpointing the range of the durometer D degree of hardness of the constituent for covering after magnesium-hydroxide mixing.

[0036] Therefore, the insulated wire with which it comes to cover the flame-retardant-resin constituent concerning this invention is an outstanding electric wire which can be altogether satisfied about three engine performance, abrasion resistance, fire retardancy, and flexibility. Since it has such a description, the lamination of an insulating layer becomes possible, and since-izing can be carried out [ lightweight ], of course, using for wiring in a home etc. can be suitably used also as wiring of the severe automobile of conditions.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**